

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES.
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Mai 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/38405 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08F 4/658,
10/00

[DE/DE]: Amtsgasse 3, 65929 Frankfurt/Main (DE).
SCHÖNEBORN, Paul [DE/DE]; Leibnizring 14, 65830
Kriftel (DE). BÖHM, Ludwig [DE/DE]; Leonhardstrasse
36, 65795 Hattersheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11436

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. November 2000 (17.11.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, IN, JP,
KR, RU, US, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 56 915.0 26. November 1999 (26.11.1999) DE
100 03 872.7 28. Januar 2000 (28.01.2000) DE

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE/DE]; Am
Yachthafen 2, 77694 Kehl (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ALT, Frank

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A POLY-1-OLEFIN IN THE PRESENCE OF A ZIEGLER CATALYST

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES POLY-1-OLEFINS IN GEGENWART EINES ZIEGLER KATALYSATORS

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a poly-1-olefin by polymerizing a 1-olefin of the formula $R^4CH=CH_2$, wherein R^4 represents hydrogen or an alkyl group with 1 to 10 carbon atoms, in suspension, in solution or in the gas phase, at a temperature of 20 to 200 °C and a pressure of 0.5 to 50 bar, in the presence of a catalyst. Said catalyst consists of a reaction product of a magnesium alcoholate with a transition metal compound (component a) and a metallorganic compound (component b). Component (a) is obtained by reacting a transition metal compound of titanium, zirconium, vanadium or chromium with a gel-like dispersion of the magnesium alcoholate in an inert carbonyl compound. According to the inventive method, the gel-like dispersion is obtained by agitating with an agitating element or shearing with a high-performance shearing tool a suspension of a magnesium alcoholate powder with an average particle size, expressed as d_{50} value, of $< 15 \mu m$ in an aliphatic hydrocarbon in which the magnesium alcoholate particles are insoluble. Said magnesium alcoholate powder is obtained by dry-milling a conventional magnesium alcoholate powder with an average particle size, expressed as d_{50} value of $\geq 15 \mu m$, preferably in the range of 100 to 1000 μm , in a mill which has been rendered inert. The invention also relates to a catalyst that is suitable for carrying out the inventive method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Poly-1-olefins durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel $R^4CH=CH_2$, in der R^4 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, in Suspension, in Lösung oder in der Gasphase, bei einer Temperatur von 20 bis 200 °C und einem Druck von 0,5 bis 50 bar, in Gegenwart eines Katalysators, der aus dem Umsetzungsprodukt eines Magnesiumalkoholats mit einer Übergangsmetallverbindung (Komponente a) und einer metallorganischen Verbindung (komponente b) besteht, dessen Komponente a in der Weise hergestellt wurde, dass eine Übergangsmetallverbindung des Titans, des Zirkons, des Vanadiums oder des Chroms mit einer gelartigen Dispersion des Magnesiumalkoholats in einem inerten Kohlenwasserstoff umgesetzt wurde. Nach der Erfindung wird die gelartige Dispersion erhalten durch Rühren mit einem Rührorgan oder Zerschneiden mit einem Hochleistungsscherwerkzeug einer Suspension aus durch Trockenmahlung von handelsüblichem Magnesiumalkoholatpulver mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als d_{50} -Wert, von grösser/gleich 15 μm , vorzugsweise im Bereich von 100 bis 1000 μm , in einer inertisierten Mühle erhaltenen Magnesiumalkoholatpulvers mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als d_{50} -Wert, von kleiner als 15 μm in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, in dem die Magnesiumalkoholatteilchen nicht löslich sind. Die Erfindung betrifft auch einen Katalysator, der sich für die Durchführung des Verfahrens eignet.

WO 01/38405 A1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Verfahren zum Herstellen eines Poly-1-olefins in Gegenwart eines Ziegler Katalysators

5

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen eines Poly-1-olefins in Gegenwart eines Ziegler Katalysators hergestellt aus einer gelartigen Magnesiumalkoholat-Dispersion.

- 10 Aus Magnesiumalkoholaten $Mg(OR^1)(OR^2)$ oder „komplexen“ Magnesiumalkoholaten lassen sich durch Umsetzung mit Verbindungen des Titans, Zirkons, Vanadiums oder Chroms Feststoffe herstellen, die zusammen mit metallorganischen Verbindungen der 1., 2. oder 13. Gruppe des Periodensystems (die Gruppen werden wie beispielsweise im Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition (1995-1996) abgedruckt zitiert)
- 15 hervorragende Katalysatoren für die Olefinpolymerisation ergeben.

- Bekannt ist ein Verfahren zur Polymerisation von 1-Olefinen in Gegenwart eines Mischkatalysators, dessen Komponente a durch Umsetzung von Magnesiumalkoholaten mit vierwertigen, halogenhaltigen Titanverbindungen hergestellt wurde (vgl.
- 20 US-A 3,644,318). Die Magnesiumalkoholate werden in der Form eingesetzt, wie sie im Handel erhältlich sind. Die in diesem Verfahren erhältlichen Polymeren besitzen eine enge Molmassenverteilung.

- Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung eines Ziegler Katalysators bekannt, bei
- 25 welchem ein gelöstes Magnesiumalkoholat mit einer halogenhaltigen Ti- oder V-Verbindung und einem Übergangsmetallalkoholat umgesetzt wird (vgl. EP-A-0 319 173). Die dabei entstehenden Katalysatorpartikeln sind kugelförmig und besitzen eine mittlere Teilchengröße von 10 bis 70 μm .

- 30 Schließlich ist bekannt, als Übergangsmetallkomponente ein Produkt der Reaktion einer vierwertigen, halogenhaltigen Titanverbindung mit einem Magnesiumalkoholat,

welches mindestens 40 Gew.-% Teilchen eines Durchmessers kleiner 63 µm enthält, zu verwenden (vgl. EP-A-0 223 011). Ein Magnesiumalkoholat mit dieser Korngröße erhält man unter anderem durch Mahlen eines Handelsproduktes in einer Kugelmühle. Das Magnesiumalkoholat wird als Suspension in einem inerten Kohlenwasserstoff eingesetzt.

Es wurde auch in der EP-A-0 532 551 beschrieben, dass man Ziegler Katalysatoren mit hoher bis sehr hoher Aktivität und mit der Möglichkeit, die Teilchengrößenverteilung des Polymerisats zu steuern, erhält, wenn man das Magnesiumalkoholat als gelartige Dispersion einsetzt. Diese gelartige Dispersion wird erhalten, indem das handelsübliche Magnesiumalkoholat in einem inerten Kohlenwasserstoff suspendiert wird und diese Suspension unter Schutzgas (Ar, N₂) in einer Dispergiereinheit mit einem Hochleistungsscherwerkzeug (z.B. ®Ultra-Turrax oder ®Dispax, IKA-Maschinenbau Janke & Kunkel GmbH) über einen Zeitraum von mehreren Stunden oder Tagen unter starker Kühlung dispergiert wird.

Indessen befriedigen die bekannten Katalysatoren insofern noch nicht, als die Energie für die Herstellung der gelartigen Magnesiumalkoholatdispersion unbefriedigend hoch ist und durch geeignete Maßnahmen reduziert werden sollte.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zum Herstellen von Polyolefinen in Gegenwart eines Ziegler Katalysators zu finden, dessen eine Komponente das Reaktionsprodukt einer gelartigen Magnesiumalkoholatdispersion mit einer Übergangsmetallverbindung darstellt, wobei die Magnesiumalkoholatdispersion auf einfachere und wirtschaftlichere Weise hergestellt werden soll und wobei das mit dem Katalysator hergestellte Polymerisat eine engere Korngrößenverteilung als nach dem Stand der Technik aufweisen soll.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zum Herstellen eines Poly-1-olefins durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel $R^4CH=CH_2$, in der R⁴ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, in Suspension, in Lösung oder

in der Gasphase, bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 200 °C und einem Druck im Bereich von 0,5 bis 50 bar, in Gegenwart eines Katalysators, der aus dem Umsetzungsprodukt eines Magnesiumalkoholats mit einer Übergangsmetallverbindung (Komponente a) und einer metallorganischen Verbindung (Komponente b) besteht, dessen Komponente a in der Weise hergestellt wurde, dass eine Übergangsmetallverbindung des Titans, des Zirkons, des Vanadiums oder des Chroms mit einer gelartigen Dispersion des Magnesiumalkoholats in einem inerten Kohlenwasserstoff umgesetzt wurde, dessen Kennzeichenmerkmal darin zu sehen ist, dass die gelartige Dispersion des Magnesiumalkoholats durch Rühren mit einem Rührorgan oder Zerschneiden mit einem Hochleistungsscherwerkzeug einer Suspension eines nach Trockenmahlung von handelsüblichem Magnesiumalkoholatpulver mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als d_{50} -Wert, von größer/gleich 15 μm , vorzugsweise im Bereich von 100 bis 1000 μm , in einer inertisierten Mühle erhaltenen Magnesiumalkoholatpulvers mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als d_{50} -Wert, von kleiner als 15 μm in einem inerten Kohlenwasserstoff, in dem das Magnesiumalkoholat nicht löslich ist, erhalten wird.

Die erfindungsgemäß durch Rühren mit einem Rührorgan oder Zerschneiden mit einem Hochleistungsscherwerkzeug einer Suspension des gemahlten Magnesiumalkoholatpulvers in einem inerten Kohlenwasserstoff, in dem das Magnesiumalkoholat nicht löslich ist, hergestellte gelartige Dispersion des Magnesiumalkoholats weist bei gleichem Verhältnis von vorgelegtem Feststoffanteil zu Kohlenwasserstoffanteil, ausgedrückt als Massenprozent, bei gleicher Temperatur ein langsames Absitzen des Feststoffanteils und einen höheren Raumanteil des Feststoffanteils in der Dispersion nach vollständigem Absitzen des Feststoffanteils, ausgedrückt als Volumenprozent, auf als die eingesetzte Suspension des gemahlten Magnesiumalkoholatpulvers in dem gleichen inerten Kohlenwasserstoff als solche.

Eine gelartige Dispersion der erfindungsgemäßen Art wird durch Rühren mit einem Rührorgan oder Zerschneiden mit einem Hochleistungsscherwerkzeug einer Suspension des gemahlten Magnesiumalkoholatpulvers in einem inerten Kohlenwasserstoff, in

dem das Magnesiumalkoholat nicht löslich ist, in einem inertisierten Gefäß hergestellt, wobei in jedem Volumeninkrement der Mischung die gleiche mittlere Anzahl an Teilchen vorliegt. Das Rühren mit einem Rührorgan oder Zerschneiden mit einem Hochleistungsscherwerkzeug erfolgt erfindungsgemäß bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 150 °C, vorzugsweise von 20 bis 100 °C, über eine Zeitdauer im Bereich von 1 bis 24 h, vorzugsweise von 2 bis 20 h, in einem inerten Kohlenwasserstoff, in dem die Magnesiumalkoholatteilchen nicht löslich sind.

Die Erfindung betrifft weiterhin den in diesem Verfahren eingesetzten Katalysator als solchen.

Zum Herstellen der Komponente a wird ein im Handel erhältliches Magnesiumalkoholat verwendet. Dieses Magnesiumalkoholat kann ein „einfaches“ Magnesiumalkoholat der Formel $Mg(OR^1)(OR^2)$ sein, in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten. Beispiele sind $Mg(OC_2H_5)_2$, $Mg(OiC_3H_7)_2$, $Mg(OnC_4H_9)_2$, $Mg(OCH_3)(OC_2H_5)$, $Mg(OC_2H_5)(OnC_3H_7)$. Es kann auch ein „einfaches“ Magnesiumalkoholat der Formel $Mg(OR)_nX_m$ verwendet werden, in der $X =$ Halogen, $(SO_4)_{1/2}$, OH , $(CO_3)_{1/2}$, $(PO_4)_{1/3}$, Cl ist, R die oben genannte Bedeutung von R^1 oder R^2 hat und $n + m = 2$ ist.

Es kann jedoch auch ein „komplexes“ Magnesiumalkoholat eingesetzt werden.

Als „komplexes“ Magnesiumalkoholat wird ein Magnesiumalkoholat bezeichnet, das neben Magnesium mindestens ein Metall der 1., 2., 13. oder 14. Gruppe des Periodensystems enthält. Beispiele für ein derartiges komplexes Magnesiumalkoholat sind:

$[Mg(OiC_3H_7)_4]Li_2$; $[Al_2(OiC_3H_7)_8]Mg$; $[Si(OC_2H_5)_6]Mg$; $[Mg(OC_2H_5)_3]Na$; $[Al_2(OiC_4H_9)_8]Mg$; $[Al_2(O-secC_4H_9)_6(OC_2H_5)_2]Mg$.

Die Herstellung der komplexen Magnesiumalkoholate (Alkoxosalze) erfolgt nach bekannten Methoden.

Bevorzugt verwendet werden die einfachen Magnesiumalkoholate, insbesondere $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{OnC}_3\text{H}_7)_2$ oder $\text{Mg}(\text{OiC}_3\text{H}_7)_2$. Das Magnesiumalkoholat wird in reiner Form eingesetzt.

5 Handelsübliches $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ hat im allgemeinen folgende Spezifikation:

Mg-Gehalt	21 – 22 Gew.-%
MgCO_3	≤ 1 Gew.-%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Gehalt	$< 0,3$ Gew.-%

10

Der mittlere Korndurchmesser liegt bei 400 μm , wobei mindestens 90% der Partikel einen Korndurchmesser im Bereich von 200 bis 1200 μm besitzen.

15

Das handelsübliche Magnesiumalkoholat mit einem mittleren Korndurchmesser von etwa 400 μm wird erfindungsgemäß in einer inertisierten Mühle in trockenem Zustand so lange gemahlen, bis das Mahlgut einen mittleren Korndurchmesser, ausgedrückt als d_{50} -Wert, von kleiner als 15 μm aufweist.

20

Eine Mühle gilt als im Sinne der Erfindung inertisiert, wenn der Anteil der Gase aus der atmosphärischen Umgebung im gesamten Raum der Mahlapparatur, der während des Mahlvorganges mit dem Magnesiumalkoholat in Berührung kommt, durch Verdrängung mit inerten Gasen auf weniger als 1 Vol.-% erniedrigt wurde. Als inerte Gase gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Stickstoff und Argon.

25

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Mühlen sind beispielsweise Kugelmühlen, Prallmühlen, Gegenstrahlmühlen, Spiralstrahlmühlen oder Sichtertermühlen. Besonders geeignet ist eine Gegenstrahlmühle, wie sie in dem Firmenprospekt „Mechanische Verfahrenstechnik, Trocken- und Nassprozesse“ Nr. 017/10 297.2d der Firma Hosakawa Alpine AG, Augsburg/Deutschland,

30

beschrieben ist und von dieser Firma auch bezogen werden kann.

Als inerte Kohlenwasserstoffe eignen sich erfindungsgemäß aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooktan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, sowie aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol; auch hydrierte Dieselöl- oder Benzinfraktionen, die sorgfältig von Sauerstoff, Schwefelverbindungen und Feuchtigkeit befreit worden sind, sind brauchbar.

Die gelartige Dispersion wird dann in einer Stufe oder in mehreren Stufen mit einer Ti-Verbindung (TiCl_4 , Ti(OR)_4 u.a.), einer Zr-Verbindung (Zr(OR)_4 u.a.), einer V-Verbindung (VCl_4 , VOCl_3 u.a.) oder einer Chromverbindung (CrO_2Cl_2 u.a.) umgesetzt.

Dabei wird die gelartige Magnesiumalkoholatdispersion mit der Übergangsmetallverbindung bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100 °C, vorzugsweise von 60 bis 90 °C, in Gegenwart eines inerten Kohlenwasserstoffs unter Rühren mit einer den Erfordernissen entsprechenden Rührerdrehzahl umgesetzt. Auf 1 mol Magnesiumalkoholat werden 0,05 bis 5 mol Übergangsmetallverbindung eingesetzt, vorzugsweise 0,1 bis 3,5 mol. Die Reaktionsdauer beträgt 0,5 bis 8 Stunden, vorzugsweise 2 bis 6 Stunden.

Man erhält einen in Kohlenwasserstoff unlöslichen, magnesium- und Übergangsmetallhaltigen Feststoff, der im Rahmen der Erfindung als Komponente a bezeichnet wird. Die Komponente a bildet mit dem Kohlenwasserstoff eine Suspension (Feststoff/Flüssigkeit).

Die Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisationskatalysators erfolgt durch Zusammenbringen der Komponente a und einer metallorganischen Verbindung eines Metalls der 1., 2. oder 13. Gruppe des Periodensystems (Komponente b). Die Komponente a kann als Suspension direkt mit der Komponente b umgesetzt werden; sie kann jedoch auch zunächst als Feststoff isoliert, gelagert und zur späteren Weiterverwendung wieder suspendiert werden.

Vorzugsweise verwendet man als Komponente b aluminiumorganische Verbindungen.

Als aluminiumorganische Verbindungen eignen sich chlorhaltige aluminiumorganische Verbindungen, die Dialkylaluminiummonochloride der Formel R^3_2AlCl oder Alkylaluminiumsesquichloride der Formel $R^3_3Al_2Cl_3$, worin R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen ist. Als Beispiele seien genannt $(C_2H_5)_2AlCl$, $(iC_4H_9)_2AlCl$,
5 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$. Es können auch Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

Andererseits eignen sich auch chlorfreie aluminiumorganische Verbindungen wie Aluminiumtrialkyle AlR^3_3 oder Aluminiumdialkylhydride der Formel AlR^3_2H , in denen R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele sind $Al(C_2H_5)_3$,
10 $Al(C_2H_5)_2H$, $Al(C_3H_7)_3$, $Al(C_3H_7)_2H$, $Al(iC_4H_9)_3$, $Al(iC_4H_9)_2H$, $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_{12}H_{25})_3$,
 $Al(C_2H_5)(C_{12}H_{25})_2$, $Al(iC_4H_9)(C_{12}H_{25})_2$.

Es können auch Mischungen von metallorganischen Verbindungen von Metallen der 1., 2. oder 13. Gruppe des Periodensystems, insbesondere Mischungen verschiedener
15 aluminiumorganischer Verbindungen eingesetzt werden.

Beispielsweise seien folgende Mischungen genannt:

$Al(C_2H_5)_3$ und $Al(iC_4H_9)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$ und $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_2H_5)_3$ und $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_4H_9)_2H$ und $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(iC_4H_9)_3$ und $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_2H_5)_3$ und $Al(C_{12}H_{25})_3$, $Al(iC_4H_9)_3$ und
20 $Al(C_{12}H_{25})_3$, $Al(C_2H_5)_3$ und $Al(C_{16}H_{33})_3$, $Al(C_3H_7)_3$ und $Al(C_{18}H_{37})_2(iC_4H_9)$, $Al(C_2H_5)_3$ und Aluminiumisoprenyl (= Umsetzungsprodukt von Isopren mit $Al(iC_4H_9)_3$ oder $Al(iC_4H_9)_2H$).

Das Mischen der Komponente a und der Komponente b kann vor der Polymerisation in einem Rührkessel bei einer Temperatur im Bereich von -30 bis 150 °C, vorzugsweise
25 von -10 bis 120 °C, erfolgen. Es ist auch möglich, die beiden Komponenten direkt im Polymerisationskessel bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 200 °C zu vereinigen. Die Zugabe der Komponente b kann jedoch auch in zwei Schritten erfolgen, indem vor der Polymerisationsreaktion die Komponente a mit einem ersten Teil der Komponente b bei einer Temperatur im Bereich von -30 bis 150 °C voraktiviert wird
30 und die weitere Zugabe eines weiteren Teils der gleichen oder einer anderen Komponente b in dem Polymerisationsreaktor bei einer Temperatur im Bereich von 20

bis 200 °C erfolgt.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Polymerisationskatalysator wird zur Polymerisation von 1-Olefinen der Formel $R^4\text{-CH=CH}_2$, in der R^4 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, eingesetzt, beispielsweise

Ethylen, Propylen, Buten-(1), Hexen-(1), 4-Methylpenten-(1) oder Okten-(1).

Vorzugsweise wird Ethylen allein oder im Gemisch von mindestens 50 Gew.-% Ethylen und maximal 50 Gew.-% eines anderen 1-Olefins der obigen Formel polymerisiert.

Insbesondere wird Ethylen allein oder ein Gemisch von mindestens 90 Gew.-% Ethylen und maximal 10 Gew.-% eines anderen 1-Olefins der obigen Formel polymerisiert.

Die Polymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 200 °C, vorzugsweise 50 bis 150 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 50 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 1,5 bis 30 bar.

Dabei wird die Komponente a oder das Umsetzungsprodukt der Komponente a mit der Komponente b in einer Konzentration, bezogen auf Übergangsmetall, von 0,0001 bis 1 mmol, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 mmol Übergangsmetall pro dm^3 Dispergiermittel verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Die Suspensionspolymerisation wird in einem für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchlichen inerten Dispergiermittel durchgeführt, beispielsweise in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooktan, Cyclohexan, Methylcyclohexan genannt. Weiterhin können Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfractionen, die sorgfältig von Sauerstoff, Schwefelverbindungen und Feuchtigkeit befreit worden sind, benutzt werden.

Suspensionspolymerisation wie Gasphasenpolymerisation können direkt oder nach Vorpolymerisation des Katalysators durchgeführt werden, wobei die Vorpolymerisation zweckmäßiger Weise nach dem Suspensionsverfahren durchgeführt wird.

- 5 Die Molmasse des Polymerisats wird in bekannter Weise geregelt, vorzugsweise wird zu diesem Zweck Wasserstoff verwendet.

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren ergibt in Folge der hohen Aktivität des verwendeten Katalysators Polymerisate mit sehr geringem Übergangsmetall- und Halogengehalt und daher äußerst guten Werten im Farbbeständigkeits- und Korrosionstest.

- 15 Ferner ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren, die Katalysatoren so herzustellen, dass damit ihre Korngrößenverteilung und in gewissem Umfang auch die Kornform des entstehenden Polymerpulvers und überraschend auch die Wasserstoffansprechbarkeit des Katalysators optimal eingestellt werden können.

- 20 Man erhält erfindungsgemäß eine verbesserte Kornmorphologie, vor allem eine überraschend enge Korngrößenverteilung ausgedrückt als S-Wert gemäß DIN 66 144, keine Grob- und Feianteile und hohe Katalysatorproduktivitäten. Die Schüttdichten sind vergleichbar mit denjenigen nach dem Stand der Technik.

- 25 Somit können beim Einsatz der erfindungsgemäßen durch Trockenmahlung und anschließendes Rühren mit einem Rührorgan oder Zerschneiden mit einem Hochleistungsscherwerkzeug einer Suspension des gemahlten Magnesiumalkoholats in einem inerten Kohlenwasserstoff, in dem die Magnesiumalkoholatteilchen nicht löslich sind, hergestellten gelartigen Dispersionen der Magnesiumalkoholate die morphologischen Eigenschaften des Polymerpulvers beeinflusst werden, was für ein technisches Verfahren wertvolle Vorteile bringt (der Transport des Polymerpulvers in der Anlage ist einfacher, die Rieselfähigkeit ist besser). Die hohe Katalysatorproduktivität ergibt geringere Katalysatorrestgehalte im Produkt.
- 30

Ferner ist zum Herstellen der gelartigen Magnesiumalkoholatdispersion eine geringere Energie notwendig.

Im Rahmen der nachfolgend beschriebenen Ausführungsbeispiele, mit denen die Erfindung für den Fachmann noch deutlicher erläutert werden soll, wurden die Verhältnisse Mg:Ti:Cl zur Charakterisierung der Katalysatoren nach üblichen analytischen Verfahren bestimmt. Die Pulverkorngrößen und -korngrößenverteilungen wurden durch Siebanalyse gemäß DIN 66 144 bestimmt.

10 Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Herstellung der Katalysatorkomponente a unter Verwendung einer gelartigen $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Dispersion, die durch Rühren einer Suspension aus gemahlenem $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in einem inerten Kohlenwasserstoff erhalten wurde.

15 In einem 2 dm³ Rührgefäß mit Rückflusskühler, 2-flügeligem Blatt-Rührer und Inertgasüberlagerung (Ar) wurde eine Suspension aus 57 g eines in einer Gegenstrahlmühle des Typs 100 AFG der Fa. Hosokawa Alpine AG, Augsburg/Deutschland, mit einem Durchsatz von ca. 6 kg/h auf einen mittleren Korndurchmesser von ca. 5,4 µm gemahlenen handelsüblichen $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in 1,0 dm³ Dieselöl mit einem Siedebereich von 140 bis 170 °C (hydrierte Benzinfraktion) bei Raumtemperatur für 20 h bei einer Rührerdrehzahl von 100 Upm (Umdrehungen pro Minute) gerührt. Die Absätzzeit der dadurch erhaltenen gelartigen $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Dispersion bei Raumtemperatur betrug nach Abstellen des Rührers ca. 30 min.

25 Diese $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Dispersion wurde bei einer Rührerdrehzahl von 150 Upm auf 85 °C gebracht und während 4 h wurden 0,15 mol TiCl_4 konzentriert zudosiert. Danach wurde die entstandene Suspension 1 h auf 110 °C erhitzt. Damit war die Herstellung der Katalysatorkomponente a abgeschlossen.

30 Während 2 h wurden dann bei einer Temperatur von 110 °C und einer Rührerdrehzahl von 250 Upm 0,35 mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ in 200 cm³ Dieselöl (hydrierte Benzinfraktion mit

Siedebereich von 140 bis 170 °C) zudosiert. Anschließend wurde die Temperatur weitere 2 h bei 110 °C gehalten.

Die Feststoff-Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das molare Verhältnis des Feststoffs betrug: Mg:Ti:Cl \approx 1:0,3:2,4.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Die Herstellung der Katalysatorkomponente a unter Verwendung einer gelartigen Mg(OC₂H₅)₂-Dispersion, die durch Rühren einer Suspension aus gemahlenem Mg(OC₂H₅)₂ in einem inerten Kohlenwasserstoff erhalten wurde, erfolgte nach dem Verfahren gemäß Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass das auf einen mittleren Korndurchmesser von ca. 5,4 µm gemahlene handelsübliche Mg(OC₂H₅)₂ in Dieselöl mit einem Siedebereich von 140 bis 170 °C (hydrierte Benzinfraktion) bei einer Temperatur von 85 °C für 20 h bei einer Rührerdrehzahl von 100 Upm gerührt wurde.

Die Absitzzeit der dadurch erhaltenen gelartigen Mg(OC₂H₅)₂-Dispersion bei Raumtemperatur betrug nach Abstellen des Rührers ca. 60 min.

Das molare Verhältnis des Feststoffs der auf diese Weise hergestellten Feststoff-Suspension betrug: Mg:Ti:Cl \approx 1:0,3:2,3.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Herstellung der Katalysatorkomponente a unter Verwendung einer gelartigen Mg(OC₂H₅)₂-Dispersion, die durch Rühren einer Suspension aus gemahlenem Mg(OC₂H₅)₂ in einem inerten Kohlenwasserstoff erhalten wurde.

In einem 2 dm³ Rührgefäß mit Rückflusskühler, 2-flügeligem Blatt-Rührer und Inertgasüberlagerung (Ar) wurde eine Suspension aus 57 g eines in einer Gegenstrahlmühle des Typs 100 AFG der Fa. Hosokawa Alpine AG, Augsburg/Deutschland, mit einem Durchsatz von ca. 6 kg/h auf einen mittleren Korndurchmesser von ca. 5,4 µm gemahlenen handelsüblichen Mg(OC₂H₅)₂ in 1,0 dm³ Dieselöl mit einem

Siedebereich von 100 bis 120 °C (hydrierte Benzinfraktion) bei Raumtemperatur für 20 h bei einer Rührerdrehzahl von 100 Upm gerührt.

Die Absitzzeit der dadurch erhaltenen gelartigen $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Dispersion bei
5 Raumtemperatur betrug nach Abstellen des Rührers ca. 20 min.

Diese $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Dispersion wurde bei einer Rührerdrehzahl von 150 Upm auf 85 °C
gebracht und während 4 h wurden 0,15 mol TiCl_4 konzentriert zudosiert. Danach wurde
die entstandene Suspension 1 h auf 100 °C erhitzt. Damit war die Herstellung der
10 Katalysatorkomponente a abgeschlossen.

Während 2 h wurden dann bei einer Temperatur von 110 °C und einer Rührerdrehzahl
von 250 Upm 0,35 mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ in 200 cm³ Dieselöl (hydrierte Benzinfraktion mit
Siedebereich 100 bis 120 °C) zudosiert. Anschließend wurde die Temperatur weitere
15 2 h bei 100 °C gehalten.

Die Feststoff-Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das molare Verhältnis
des Feststoffs betrug: $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} \approx 1:0,3:2,4$.

20 Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Die Herstellung der Katalysatorkomponente a unter Verwendung einer gelartigen
 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Dispersion, die durch Rühren einer Suspension aus gemahlenem
 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in einem inerten Kohlenwasserstoff erhalten wurde, erfolgte nach dem
Verfahren gemäß Beispiel 3 mit dem Unterschied, dass das auf einen mittleren
25 Korndurchmesser von ca. 5,4 µm gemahlene handelsübliche $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in Dieselöl
mit einem Siedebereich von 100 bis 120 °C (hydrierte Benzinfraktion) bei einer
Temperatur von 85 °C für 20 h bei einer Rührerdrehzahl von 100 Upm gerührt wurde.

Die Absitzzeit der gelartigen $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Dispersion bei Raumtemperatur betrug nach
30 Abstellen des Rührers ca. 45 min.

Das molare Verhältnis des Feststoffs der auf diese Weise hergestellten Feststoff-Suspension betrug: $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} \approx 1:0,3:2,5$.

Vergleichsbeispiel 1

- 5 Herstellung der Katalysatorkomponente a unter Verwendung einer Suspension aus gemahlenem $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in einem inerten Kohlenwasserstoff ohne Dispergierschritt.

10 In einem 2 dm³ Rührgefäß mit Rückflusskühler, 2-flügeligem Blatt-Rührer und Inertgasüberlagerung (Ar) wurden 57 g eines in einer Gegenstrahlmühle des Typs 100 AFG der Fa. Hosokawa Alpine AG, Augsburg/Deutschland, mit einem Durchsatz von ca. 6 kg/h auf einen mittleren Korndurchmesser von ca. 5,4 µm gemahlenen handelsüblichen $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in 1,0 dm³ Dieselöl mit einem Siedebereich von 140 bis 170 °C (hydrierte Benzinfraktion) bei Raumtemperatur bei einer Rührerdrehzahl von 100 Upm für 10 min aufgerührt.

15

Die Absitzzeit der Suspension bei Raumtemperatur betrug nach Abstellen des Rührers ca. 10 min.

20 Diese Suspension wurde bei einer Rührerdrehzahl von 150 Upm auf 85 °C gebracht und während 4 h wurden 0,15 mol TiCl_4 konzentriert zudosiert. Danach wurde die entstandene Suspension 1 h auf 110 °C erhitzt. Damit war die Herstellung der Katalysatorkomponente a abgeschlossen.

25 Während 2 h wurden bei einer Temperatur von 100 °C und einer Rührerdrehzahl von 250 Upm 0,35 mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ in 200 cm³ Dieselöl (hydrierte Benzinfraktion mit Siedebereich 140 bis 170 °C) zudosiert. Anschließend wurde die Temperatur weitere 2 h bei 110 °C gehalten.

30 Die Feststoff-Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das molare Verhältnis des Feststoffs betrug: $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} \approx 1:0,3:2,5$.

Vergleichsbeispiel 2

Herstellung der Katalysatorkomponente a unter Verwendung einer gelartigen $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Dispersion, die durch Dispergieren einer Suspension aus handelsüblichem $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in einem inerten Kohlenwasserstoff mit einem Hochleistungsscherwerkzeug erhalten wurde.

137 g handelsübliches $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ wurden in Dieselöl (hydrierte Benzinfraktion mit Siedebereich 140 bis 170 °C) suspendiert (Gesamtvolumen 1,0 dm³). Die Suspension wurde in einem zylindrischen Glasgefäß unter Inertgas (Ar), um Feuchtigkeit und Luft (O_2) auszuschließen, mit einem hochtourigen Dispergator (®Ultra-Turrax) unter äußerer Kühlung mit einem Eisbad in eine Dispersion überführt (Dauer ca. 8 h). Die Dispersion hatte eine gelartige Konsistenz.

0,42 dm³ (enthalten 57 g $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) der gelartigen Dispersion wurden in ein 2 dm³ Rührgefäß mit Rückflusskühler, 2-flügeligem Blatt-Rührer und Inertgasüberlagerung (Ar) überführt, mit 0,58 dm³ Dieselöl mit einem Siedebereich von 140 bis 170 °C (hydrierte Benzinfraktion) aufgefüllt und bei Raumtemperatur bei einer Rührerdrehzahl von 100 Upm für 10 min aufgerührt.

Die Absitzzeit der gelartigen Dispersion bei Raumtemperatur betrug nach Abstellen des Rührers ca. 60 min.

Diese gelartige Dispersion wurde bei einer Rührerdrehzahl von 150 Upm auf 85 °C gebracht und während 4 h wurden 0,15 mol TiCl_4 konzentriert zudosiert. Danach wurde die entstandene Suspension 1 h auf 110 °C erhitzt. Damit war die Herstellung der Katalysatorkomponente a abgeschlossen.

Während 2 h wurden bei einer Temperatur von 100 °C und einer Rührerdrehzahl von 250 Upm 0,35 mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ in 200 cm³ Dieselöl (hydrierte Benzinfraktion mit Siedebereich 140 bis 170 °C) zudosiert. Anschließend wurde die Temperatur weitere 2 h bei 110 °C gehalten.

Die Feststoff-Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das molare Verhältnis des Feststoffs betrug: Mg:Ti:Cl \approx 1:0,3:2,5.

5 Beispiel 5

Polymerisationsversuche mit den Katalysatoren aus den Beispielen 1 bis 4 und den beiden Vergleichsbeispielen.

Die Polymerisationsversuche wurden in einem 200 dm³ Reaktor diskontinuierlich durchgeführt. Dieser Reaktor war mit einem Impellerrührer und Stromstörer ausgestattet. Die Temperatur im Reaktor wurde gemessen und automatisch konstant gehalten. Die Polymerisationstemperatur betrug 85 ± 1 °C.

Die Polymerisationsreaktion wurde in folgender Weise durchgeführt:

In den mit N₂ überlagerten Reaktor wurden 100 dm³ Dieselöl eingefüllt und auf 85 °C aufgeheizt. Unter Inertgasüberlagerung (N₂) wurde der Cokatalysator Al(C₂H₅)₃ (Komponente b) zugegeben, so dass im Reaktor eine Cokatalysatorkonzentration von 0,50 mmol/dm³ vorlag. Danach wurde die Katalysatorkomponente a in einer Menge, die 2,0 mmol Titan entspricht, als mit Dieselöl verdünnte Suspension in den Reaktor zugegeben.

Der Reaktor wurde mehrmals bis 8 bar mit H₂ (Wasserstoff) beaufschlagt und wieder entspannt, um den Stickstoff vollständig aus dem Reaktor zu entfernen (der Vorgang wurde durch Messung der H₂-Konzentration im Gasraum des Reaktors kontrolliert, die schließlich 95 Vol.-% anzeigte). Die Polymerisation wurde durch Öffnen des Ethyleneingangs gestartet. Über die gesamte Polymerisationszeit wurde Ethylen in einer Menge von 8,0 kg/h zugeführt, wobei der Druck im Reaktor langsam anstieg. Im Gasraum des Reaktors wurde der Gehalt an Wasserstoff ständig gemessen und der Volumenanteil konstant gehalten, indem Wasserstoff entsprechend dosiert wurde (Vol.-% H₂ = 40).

Die Polymerisation wurde nach 225 min beendet (30 kg Ethylen-Eingas) und der Gesamtdruck abgelesen. Der Reaktorinhalt wurde auf ein Filter abgelassen. Das mit Dieselöl behaftete Polymer wurde mehrere Stunden im Stickstoffstrom getrocknet.

Die Ergebnisse der Polymerisation sind nachfolgend in Tabelle 1 zusammengestellt.

5

Tabelle 1: Polymerisationsversuche 200 dm³-Reaktor,
50 mmol Triethylaluminium, 2,0 mmol Ti (Katalysatorfeststoff),
100 dm³ Dieselöl, 8,0 kg/h Ethylen, 85 °C Polymerisationstemperatur,
225 min Polymerisationsdauer, 40 Vol.-% Wasserstoff im Gasraum

10

Polymerisations- versuche						
Katalysatorkom- ponente a gemäß	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Vglbsp. 1	Vglbsp. 2
Enddruck [bar]	5,156	5,376	4,278	4,014	6,426	4,528
Ausbeute PE [kg]	29,7	29,9	30,0	30,0	30,0	30,0
MFR 190/5 [dg/min]	6,53	5,77	7,68	9,94	6,98	8,56
Schüttdichte [g/l]	344	330	366	358	345	325
d ₅₀ [µm]	344	299	298	275	310	300
S-Wert [ln(d ₅₀ /d ₁₆)]	0,24	0,34	0,26	0,31	0,39	0,39

Aus den Werten der Tabelle wird deutlich ersichtlich, dass nach dem erfindungs-
gemäßen Verfahren vorteilhafter Weise die Korngrößenverteilung des Polymerisats,
ausgedrückt als sein S-Wert gemäß DIN 66 144, enger wird als im Vergleich zu den
Vergleichsbeispielen. Eine möglichst enge Korngrößenverteilung ist aber sehr wichtig,
um Produkte mit möglichst gleichbleibend konstanter Qualität zu erzeugen. Ferner wird
ersichtlich, dass nach Vergleichsbeispiel 1, bei dem die Suspension aus gemahlenem
Magnesiumalkoholat in einem inerten Kohlenwasserstoff vor der Umsetzung mit der
Übergangsmetallverbindung nicht erfindungsgemäß über einen Dispergierschritt in eine
gelartige Magnesiumalkoholatdispersion überführt wurde, die Katalysatoraktivität,

15

20

ausgedrückt als Enddruck in bar, niedriger ist. Ein höherer Enddruck zeigt an, dass sich ein höherer Ethylenpartialdruck einstellt, um mit der gleichen Menge an Katalysator die gleiche Menge an Polymerisat unter gleichen Versuchsbedingungen zu erhalten (siehe auch: L. L. Böhm, Chem. Ing. Techn. 56 (1984) 674, Gl. (2)).

5

Darüber hinaus wird aus den Beispielen deutlich, dass nach Vergleichsbeispiel 2, das dem Stand der Technik gemäß EP-A-0 532 551 entspricht, zwar die Katalysatoraktivität akzeptabel ist, aber nach diesem Vergleichsbeispiel musste die gelartige Dispersion mit einem Hochleistungsdispersator unter ständiger äußerer Kühlung mit Eis hergestellt werden, was eine sehr energieintensive Herstellungsweise ist, die erfindungsgemäß vermieden werden soll.

10

15

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen eines Poly-1-olefins durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel $R^4CH=CH_2$, in der R^4 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, in Suspension, in Lösung oder in der Gasphase, bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 200 °C und einem Druck im Bereich von 0,5 bis 50 bar, in Gegenwart eines Katalysators, der aus dem Umsetzungsprodukt eines Magnesiumalkoholats mit einer Übergangsmetallverbindung (Komponente a) und einer metallorganischen Verbindung (Komponente b) besteht, dessen Komponente a in der Weise hergestellt wurde, dass eine Übergangsmetallverbindung des Titans, des Zirkons, des Vanadiums oder des Chroms mit einer gelartigen Dispersion des Magnesiumalkoholats in einem inerten Kohlenwasserstoff umgesetzt wurde, dadurch gekennzeichnet, dass die gelartige Dispersion des Magnesiumalkoholats durch Rühren mit einem Rührorgan oder Zerschneiden mit einem Hochleistungsscherwerkzeug einer Suspension aus einem nach Trockenmahlung von Magnesiumalkoholatpulver mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als d_{50} -Wert, von größer/gleich 15 μm , vorzugsweise im Bereich von 100 bis 1000 μm , in einer inertisierten Mühle erhaltenen Magnesiumalkoholatpulvers mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als d_{50} -Wert, von kleiner als 15 μm in einem inerten Kohlenwasserstoff, in dem die Magnesiumalkoholatteilchen nicht löslich sind, erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Rühren mit einem Rührorgan oder Zerschneiden mit einem Hochleistungsscherwerkzeug des gemahlten Magnesiumalkoholatpulvers in einem inerten Kohlenwasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 150 °C und über eine Zeitdauer im Bereich von 1 bis 24 h erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als inerter Kohlenwasserstoff ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff

wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooktan, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder ein aromatischer Kohlenwasserstoff wie Toluol, Xylol oder hydrierte Dieselöl- oder Benzinfraktionen, die sorgfältig von Sauerstoff, Schwefelverbindungen und Feuchtigkeit befreit worden sind, eingesetzt werden.

5

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die gelartige Dispersion in einer Stufe oder in mehreren Stufen mit einer Ti-Verbindung wie TiCl_4 oder Ti(OR)_4 , einer Zr-Verbindung wie ZrCl_4 oder Zr(OR)_4 , einer V-Verbindung wie VCl_4 oder VOCl_3 oder einer Cr-Verbindung wie CrO_2Cl_2 umgesetzt wird.

10

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Magnesiumalkoholat mit der Übergangsmetallverbindung bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100 °C, vorzugsweise von 60 bis 90 °C, in Gegenwart eines inerten Kohlenwasserstoffs unter Rühren umgesetzt wird, wobei auf 1 mol Magnesiumalkoholat 0,05 bis 5 mol Übergangsmetallverbindung eingesetzt werden, vorzugsweise 0,1 bis 3,5 mol Übergangsmetallverbindung auf 1 mol Magnesiumalkoholat.

15

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Dauer der Umsetzung 0,5 bis 8 Stunden beträgt, vorzugsweise 2 bis 6 Stunden.

20

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente b aluminiumorganische Verbindungen der Formel R^3_3Al , chlorhaltige aluminiumorganische Verbindungen, die Dialkylaluminiummonochloride der Formel R^3_2AlCl oder Alkylaluminiumsesquichloride der Formel $\text{R}^3_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, worin R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen ist, wie $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ oder Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

25

30

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass

das Mischen der Komponente a und der Komponente b vor der Polymerisation in einem Rührkessel bei einer Temperatur im Bereich von -30 bis $+150$ °C, vorzugsweise von -10 bis $+120$ °C erfolgt oder dass die beiden Komponenten direkt im Polymerisationskessel bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 200 °C vereinigt werden oder dass die Zugabe der Komponente b in zwei Schritten erfolgt, wobei vor der Polymerisationsreaktion die Komponente a mit einem ersten Teil einer Komponente b bei einer Temperatur im Bereich von -30 bis $+150$ °C voraktiviert wird und die weitere Zugabe eines weiteren Teils der gleichen oder einer anderen Komponente b in dem Polymerisationsreaktor bei einer Temperatur von 20 bis 200 °C erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in vorpolymerisiertem Zustand zu der Polymerisationsreaktion zugesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Polymerisation von 1-Olefinen der Formel $R^4\text{-CH=CH}_2$, in der R^4 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, eingesetzt wird, vorzugsweise zur Polymerisation von Ethylen, Propylen, Buten-(1), Hexen-(1), 4-Methylpenten-(1) oder Okten-(1), wobei besonders bevorzugt Ethylen allein oder im Gemisch von mindestens 50 Gew.-% Ethylen und maximal 50 Gew.-% eines anderen 1-Olefins der obigen Formel polymerisiert wird, und dass die Regelung der Molmasse des Polymerisats vorzugsweise durch Wasserstoff erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 200 °C, vorzugsweise von 50 bis 150 °C, durchgeführt wird und dass der Druck $0,5$ bis 50 bar, bevorzugt $1,5$ bis 30 bar beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a oder das Umsetzungsprodukt der Komponente a mit der Komponente b in einer Konzentration, bezogen auf Übergangsmetall, von 0,0001 bis 1 mmol, vorzugsweise von 0,001 bis 0,5 mmol, Übergangsmetall pro dm^3 Dispergiermittel eingesetzt wird und dass die Polymerisation in einem inerten Dispergiermittel durchgeführt wird, ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooktan, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfractionen, die sorgfältig von Sauerstoff, Schwefelverbindungen und Feuchtigkeit befreit worden sind.
13. Ziegler Katalysator für die Polymerisation eines 1-Olefins der Formel $\text{R}^4\text{CH}=\text{CH}_2$, in der R^4 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, der aus dem Umsetzungsprodukt eines Magnesiumalkoholats mit einer Übergangsmetallverbindung (Komponente a) und einer metallorganischen Verbindung (Komponente b) besteht, dessen Komponente a in der Weise hergestellt wurde, dass eine Übergangsmetallverbindung des Titans, des Zirkons, des Vanadiums oder des Chroms mit einer gelartigen Dispersion des Magnesiumalkoholats in einem inerten Kohlenwasserstoff umgesetzt wurde, dadurch gekennzeichnet, dass die gelartige Dispersion des Magnesiumalkoholats durch Rühren mit einem Rührorgan oder Zerschneiden mit einem Hochleistungsscherwerkzeug einer Suspension aus einem nach Trockenmahlung von Magnesiumalkoholatpulver mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als d_{50} -Wert, von größer/gleich 15 μm , vorzugsweise im Bereich von 100 bis 1000 μm , in einer inertisierten Mühle erhaltenen Magnesiumalkoholatpulvers mit einer mittleren Teilchengröße, ausgedrückt als d_{50} -Wert, von kleiner als 15 μm in einem inerten Kohlenwasserstoff, in dem die Magnesiumalkoholatteilchen nicht löslich sind, erhalten wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP 00/11436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F4/658 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 607 773 A (HOECHST AG) 27 July 1994 (1994-07-27) examples 1,2	1-13
A	DE 40 17 661 A (HOECHST AG) 5 December 1991 (1991-12-05) comparison examples B,E,G	1-13
A	& EP 0 532 551 A 24 March 1993 (1993-03-24) cited in the application	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents:**

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 2001

Date of mailing of the international search report

02/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP 00/11436

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0607773 A	27-07-1994	AU 669239 B	30-05-1996
		AU 5302694 A	14-07-1994
		BR 9400034 A	26-07-1994
		CA 2112954 A	08-07-1994
		CZ 9400027 A	13-07-1994
		DE 59409551 D	23-11-2000
		ES 2152265 T	01-02-2001
		JP 6279540 A	04-10-1994
		RU 2117680 C	20-08-1998
		US 5917100 A	29-06-1999
		ZA 9400072 A	17-08-1994
DE 4017661 A	05-12-1991	AT 125824 T	15-08-1995
		AU 644003 B	02-12-1993
		AU 7895091 A	31-12-1991
		BR 9106520 A	25-05-1993
		DE 59106168 D	07-09-1995
		DK 532551 T	04-12-1995
		WO 9118934 A	12-12-1991
		EP 0532551 A	24-03-1993
		ES 2076529 T	01-11-1995
		GR 3017589 T	31-12-1995
		IE 911881 A	04-12-1991
		KR 179374 B	15-05-1999
		PT 97833 A,B	28-02-1992
		US 5648309 A	15-07-1997
		ZA 9104138 A	26-02-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 00/11436

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F4/658 C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 607 773 A (HOECHST AG) 27. Juli 1994 (1994-07-27) Beispiele 1,2	1-13
A	DE 40 17 661 A (HOECHST AG) 5. Dezember 1991 (1991-12-05) Vergleichbeispiele B,E,G	1-13
A	& EP 0 532 551 A 24. März 1993 (1993-03-24) in der Anmeldung erwähnt	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

S Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. April 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fischer, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Kennzeichen

PCT/EP 00/11436

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0607773 A	27-07-1994	AU 669239 B	30-05-1996
		AU 5302694 A	14-07-1994
		BR 9400034 A	26-07-1994
		CA 2112954 A	08-07-1994
		CZ 9400027 A	13-07-1994
		DE 59409551 D	23-11-2000
		ES 2152265 T	01-02-2001
		JP 6279540 A	04-10-1994
		RU 2117680 C	20-08-1998
		US 5917100 A	29-06-1999
		ZA 9400072 A	17-08-1994
DE 4017661 A	05-12-1991	AT 125824 T	15-08-1995
		AU 644003 B	02-12-1993
		AU 7895091 A	31-12-1991
		BR 9106520 A	25-05-1993
		DE 59106168 D	07-09-1995
		DK 532551 T	04-12-1995
		WO 9118934 A	12-12-1991
		EP 0532551 A	24-03-1993
		ES 2076529 T	01-11-1995
		GR 3017589 T	31-12-1995
		IE 911881 A	04-12-1991
		KR 179374 B	15-05-1999
		PT 97833 A, B	28-02-1992
		US 5648309 A	15-07-1997
		ZA 9104138 A	26-02-1992

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)